



TITLE:

皮革工業の問題

AUTHOR(S):

井上, 吉之

CITATION:

井上, 吉之. 皮革工業の問題. 化学研究所講演集 1947, 14: 109-122

ISSUE DATE:

1947-03-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73756>

RIGHT:

皮 革 工 業 の 問 題

京都帝國大學教授 井 上 吉 之
農 學 博 士

皮の工業と言ふのは随分昔からある譯でありまして、遊牧時代はもうそればかりだと言つてよい。今から 12,000 年位前のものと言ふことになつて居りますが、ドイツの北方森林地帯で發見されました革は色々分析の結果それが所謂タンニン鞣に相當すると言ふことも證明されて居るのであります。ホーマーのイリアッドの詩の中にも皮を使つた文字が這入つて居るさうであります。それから支那の古い——少し話が横路へ外れますけれども——文書に依りますと、或る男が町で美しい女を見つけて自分の家に連れ歸りまして圍つて居つた。それから數日經つて町を歩いて或る道士に出會つたら、其の顔を見て、お前には死相がついてゐる、何か妖怪變化がついて居るから用心しろと注意されて、家に歸りまして壁の隙から女を圍まつてある部屋を窺に覗いて見た。さうするとそこに妖怪が皮を擴げてそれを色々の繪具を以て染めて居る、さうして其の皮を身にすつと着ると洵に美事な美人になつた、それを見て其の男はびつくりしまして這々の態で逃げたと言ふことが古い書物にあるのであります。さう言ふことを見ましても支那に於ても随分古い時代から皮を應用した染色の技術まであつたと言ふことが判るのであります。さう言ふ歴史的なことを調べるとさぞ趣味のあることと思ひますけれども目下の時局はそこ所ぢやないのです。

今までの本邦の皮革工業といふものは何しろ土地が狭いし、大規模の畜産を奨勵し得られない島國であると言ふ譯でありまして、大體此の統計も怪しいでございますけれども、

本 邦 皮 革 輸 入 金 額

| | 革 | 原皮 |
|----------|------------|-------------|
| 昭和 14 年度 | 1,695,064圓 | 30,573,244圓 |
| 〃 13 年度 | 1,874,638〃 | 27,826,209〃 |
| 〃 12 年度 | 7,519,748〃 | 44,571,498〃 |

300 萬枚位の牛の皮を作つて居つたのであります。その金額がまあ四千五百萬圓位の程度であります。其の中内地及び朝鮮産の原料は約 2 割位なものでありまして、あとは滿洲、支那及び其の他の國々から輸入を仰いで居つたのであります。

大體現在及び將來の我國皮革工業は東亞共榮圈と言ふ背景を以て、どう言ふやうな問題が起つて居るだらう、其の諸問題に就て、其大體を御紹介、解説をして見たいと思つて居るのであります。先づ第一番に原料皮の問題と言ふことに就てお話を致さうと思ひます。

現在日本、滿洲國、北支に於ける原皮生産額といふものは防蹠上から勿論發表されて居らぬのでありますし又、ジャバに於ても フィリッピン に於ても靴を履くでせうし、それらの消費する皮のことは別に措いて、兎に角戦前米國は東亞共榮圈から牛の皮なり羊の皮をどれだけ持つて歸つて居つたかと言ふことの統計を少し調べて見たのでありますが、是は相當確かな數字でありますして昭和14年度即ち1939年度に米合衆國が持つて歸た原皮を茲に集めて見たのでありますが

昭和 14 年度東亞共榮圈より米國の原皮輸入額

| 牛 皮 | | 乾 皮 | | 濕 皮 | |
|-------------------|---------|-------------|------------|------------|----------|
| | | | | | |
| 支 那 印 比 比 比 | 度 島 | 19.796枚 | 60.348% | | |
| | 諸 島 | 93.488 | 132.470 | | |
| | ル マ | 1.500 | 1.587 | 5.566枚 | 11.196% |
| 小 牛 皮 | | | | | |
| | 印 度 | 84.950枚 | 76.908% | | |
| | ビ ル マ | 3.000 | 3.002 | | |
| | 支 那 | 4.700 | 3.381 | | |
| 比 比 | 諸 島 | | | 1.500枚 | 2.150% |
| | イ | | | 1.100 | 0.655 |
| 山羊及キッド皮 | | | | | |
| 印 度 | | 10.888.461枚 | 4.121.716% | | |
| | 支 那 | 1.951.189 | 893.581 | | |
| | 蘭 印 | 1.841.287 | 665.332 | 1.013.940枚 | 362.661% |
| 羊 皮 | | | | | |
| | 印 度 | 34.196枚 | 13.317% | | |
| | 蘭 印 | 49.960 | 17.900 | | |
| 水 牛 皮 | | | | | |
| | 印 度 | 57.050枚 | 77.630% | 17.808枚 | 47.565% |
| | マ ラ イ | | | 32.134 | 106.060 |
| | 支 那 | 2.743 | 11.687 | 1.400 | 5.628 |
| | 蘭 印 | 11.729 | 26.126 | 4.087 | 14.988 |
| | 比 比 諸 島 | 1.830 | 6.742 | 75 | 259 |
| 鹿 皮 | | | | | |
| | マ ラ イ | | | 38.000枚 | 5.633% |
| | 支 佛 | 303.165枚 | 155.749% | 602 | 1.038 |
| | 蘭 印 | 17.245 | 8.174 | | |
| | 比 比 諸 島 | 7.450 | 2.968 | | |
| | イ | 34.088 | 12.563 | 14.514 | 3.858 |

乾皮と書いてありますのは運搬上乾かして持つて歸る。濕皮は腐り止をして持つて歸つたもので、牛の皮は支那から大體1萬9000枚、印度9萬枚、フィリッピン諸島から5000枚、ビルマが1500枚、合計しまして12萬枚ばかりの牛皮を米合衆國へ持つて行つた。小牛皮が計約9萬5000枚。山羊及びキッドの皮、キッドと言ふのは大體は山羊の胎兒の皮を言ふのですが、此頃はさうでなくて、小山羊、子供の山羊の皮、それを印度、支那、蘭印あたりから持つて歸つて居ります。其の量はまあ米合衆國としては殆ど自國の消費する山羊の半量を持つて歸つて居つたと言つてよいのであります。但しお斷りして置きますが、茲に言ふ東亞共榮圈には世界の畜産國 ニュージランド、及びオーストラリヤを省きまして、印度は包含致して居ります。それから羊の皮は専ら南米アルゼンチン、ブラジル、アフリカから米合衆國は仰いで居つたのであります。鹿の皮、是は我國ではあまり問題にして居ませぬでしたが、相當の數量が支那から行つて居るのであります。鹿の皮の良いのは印度及び雲南あたりのものであります。同じ鹿でも奈良の鹿とは皮の組織が違ふので後で申しますけれども航空機用のガソリンは必ずこれで作つた所謂セーム皮で漉すのであります。セーム皮の本眞ものと言ふものはかかる鹿の皮で造るのであります。

南に非常に多い水牛は此の通りに印度に非常に多いのでございます。印度、馬來、支那、蘭印、フィリッピン諸島、泰國と言ふ方面から持つて歸つて居つたのであります。で其の持つて歸つたのを總括致しますと言ふと、大體1600萬枚ばかりが、1939年度に米合衆國に流れ込んだ譯であります。其の金額約700萬弗ばかりであります。當時1弗が4圓20錢とすると其の4倍半ばかりの金額のものが行つて居つたのであります。勿論之は原皮としてですから製品となれば價格尠くとも其約5倍となる事を記憶して居らねばならぬと存じます。而も之は米國のみの表であります。東亞に米國以上の勢力を持つて居つた英國を想ふ時、又濠洲、ニュージランドを加算するとき、敢て喋々を要すまいと存じます。かう見ると非常に多量が米合衆國へ行くやうに思ふのでありますけれども、米國內の生産量から見ますと言ふと、米國々内で、牡牛皮のみに就て申しますと、大體同年度1年間に生産した牡牛皮は1千900萬枚ばかりであります。其のうち米國としては300萬ばかりを餘所から輸入して居つたのであります。それ以外は謂はば國內生産をやつて居つたのであります。だから先程のお話のやうにキニーネと同じく嘔かし困るだらうかと申しますと残念ながら牛の皮では大して困らないのであります。唯先程申しましたやうに山羊だけは、米國々内生産量3900萬枚ばかりで、其の半ばは東洋から輸入して居つたのでありますから50パーセント減ると言ふことは相當苦しい事になるだらうと思ふのであります。

米國は措きまして、我國に於きましては、兎に角これだけの皮が今までアメリカへ流れて居つて、それが今どうなつて居るだらう、又將來どうなるであらうか、茲に現在及び將來の我國皮革工業としての新しい問題が起つて來るだらうと存じます。例へば1940年5月6日附でそ

れぞれの國を指定致しまして、其の國から來たものに就ては、どうしても消毒しなければいかぬ、其の消毒には重弗化曹達又は砒弗化曹達の一定濃度溶液に尠くとも24時間以上浸漬すべき事を規定し、加之、浸漬後の排水まで鹽素處理又は加熱沸騰せねばならぬと言ふやうな事を非常にやかましく申しまして、その指定した國々のうち東亞共榮圈内の支那、朝鮮、泰國、ビルマ、マライ等があり フィリッピン をも含んで居るのでありまして、病菌等に就て相當調査した結果からの規定と存じますがそれをば今我國がこちらへ持つて來る場合に以前にも増して多量となりつゝあるのですから、其の問題に就てどう考へて居るだらうかと言ふ事が深刻な問題になるのでありまして、殊に亞熱帶、熱帶を通過した皮には非常に炭疽病其他の危險も多い譯で、既に神戸、大阪等の税關でも問題にされて居る様に承つて居るのであります。又滿洲國あたりでは前から蒙古牛の一番の缺點になつて居る俗稱アブナと申し所謂柔い部分に卵が引つ着きまして、蛆が體內をめぐり、結局背筋の近くから皮を破つて外へ蛾になつて出て行く、さうして産卵するヒポデルマ種の被害が問題でありまして、之の驅除の問題は非常に獸醫の方々の大きな問題になつて居るのであります。由來蒙古の牛の生皮が非常に相場が安く且つ嫌はれたと言ふのは毛を被つて居る間には分りませぬが、鞣して見るとスボスボと、一番大切な肩の部分、皮として最も強靱で利用價值の多い所に孔が空いて居ると言ふやうなことになる値段が安かつた譯なんであります。それ以外に剥皮の時に刀疵と言ふものをやるのであります。つい先月滿洲國、北支を歩いて來ましたけれども随分私共素人が見ても危つかしい刀疵と言ふか、處理のまづいことが澤山あるやうに見えたのであります。殊に南方を對象に致しますと、剥皮後の處理と言ふものが大變重要なことであります。熱帶、亞熱帶の暑い所で能く乾き易いから、中腐れと言ひ、厚い皮を干して乾かすと、兩外側が乾いて真ん中が乾いて居ない、サンドウィッチになつて居る。それをば宛も乾いたものとして發送する、さうして着いた時には中が腐つて居る。是は中腐れと言つて殆んど革に作り得ないのであります。しかも之が案外に多いので資源の上からも、時局下の運輸上からも現地の注意を喚起せねばならぬ問題であり且つ中腐れ原皮の早期摘發方法の確立も重要なことと存じます。更に亦熱帶で生皮を乾皮となすとき丁度焼けたやうな石の上に裏があたる、さうすると其の部分だけが爛れたやうなりまして斑點のやうになる。さう言ふ事も非常に嫌つて居るのであります。こう言ふ問題は夙に南米の原皮を歐洲や北米へ輸出するに當つて起つた事で非常に消毒の問題、剥皮後の處理の問題がやかましいのであります。一例を申し上げますと、鞣皮作業の前處理としてピッキングと言ふことをやります。大體食鹽と鹽酸とで生皮を處理するのでありますが之と同様の處理を原皮に行つて、アルゼンチンから大西洋を渡つて英國へ送らうと言ふことをやつたのでありますが、其の時に、鹽酸若しくは硫酸のやうな無機酸を使つたものですから、船の中で鐵具を非常に腐蝕しまして大きな問題を起したことがあります。それではいかぬと言ふので今度は食鹽と有機酸ならばよいだらうと言ふので乳酸と食鹽でピッキングして送つたやうな例もあるのであります。之に稍、似て滿洲、北支では天然産の芒硝で浸漬處理をなして乾燥した原皮が相當内地へ參つて居りますが、ともすれば不完全なものが多いのであります。かかる考慮がまだまだ南方の皮革に

就て行はれてゐないのであります。追々とさう言ふやうな問題が起つて来るのぢやないだらうかと存じます。又之も南方でやつて居るのでありますが、牛なら牛を殺す、さうして皮を乾かす時に普通は鹽乾皮と申しまして食鹽を塗抹して乾燥するのでありますが、其の時に亞硫酸を播きましてさうして乾燥さす方法もあるのであります。之は藥乾皮と申しまして有効に腐りを止めるのでありますが、それにも優つたもつと有效な的確な藥劑を見つけなければならないと思ふのであります。的確と言ふのは、亞硫酸を使つて即ち藥乾皮して内地へ持つて歸つたと致しますと、それをば色々目的に應じて鞣製操作する時に、亞硫酸に依り皮蛋白が或る程度の凝固を起して居る場合が出来て大いに革の鞣り味を阻害するので自由な用途を持ち難い事があるのであります。随つて後からの鞣皮處理に於て鞣り味を阻害しないで且つ殺菌の効果を擧げ得るやうな藥劑を安値にそして豊富に得られるやう考慮を拂はなければならぬと言ふことは相當將來重要な問題になるだらうと思ひます。

原皮の問題は其位に片付けて置きまして、次に所謂鞣劑の問題に就て少しお話を進めたいと思ふのであります。先づ第一番に植物性タンニンと言ふものに就てお話を致さうと思ひますが、タンニンも色々ある譯で一々枚舉出來ませぬですが、大體鞣皮用タンニン原料としては世界中どの位あるのだと言ふ事を時々考へるのであります。大體大掴みに150萬噸と隨んで間違は大した事はないだらうと思ふのです。其のうち純タンニン分としては其の3分の1と見てよいだらう、さうすると大體世界中で約50萬噸のタンニンが使はれて居ると言ふことに考へてよいのぢやないかと思ふのであります。そこで南方に又大東亞共榮圈のタンニンと言ふものは世界のタンニンに對してどの位の分け前を持つて居るかと言ふ事は知りたい所でありますが未開發、未調査の土地が多く且つ未研究のタンニン樹も多いのでよく判らないのであります。ただマングローブはボルネオを、ワットルは濠洲を、ガムビアは印度を本家として居る事を想ふ時、やがて開發された日の共榮圈の豊富さを想像出來ます。併し乍ら現在まで世界タンニン界の王者の地位に居つたのは南アメリカのアルゼンチンの北方と其北のパラグワイと言ふ海に面しない國とに産するケブラチヨウとそれからもう一つは南アフリカのナタール附近から出るワットルとであります。此のケブラチヨウと言ふのはポルトガル語でケブラ・ハチヨウと言ふのから來たさうであります。ケブラ・ハチヨウと言ふのは英語で申すとアックスブレッカー即ち斧をばこわすと言ふ意味で非常に堅い木なんですが同時に最も重い木であります。私昭和15年にアルゼンチンに行きました時に、御存じのやうにアルゼンチンの田舎は非常に大きな牧場の國と申してよいやうであります。其牧場の境界の鐵條網の柵に此木を用ひて居りました。やはり柵としての條件によくはまると見えます。此木の心材に優良なタンニンを豊富に含んで居りますが、それを使ひ出したのはさう昔ぢやないのです。ケブラチヨウタンニンが皮革工業に登場致しましてからまだ70年足らずです。所がそれがないと絶對と言ふ程、皮革とか厚物の革とかベルトの皮と言ふものがうまく出來ないのであります。是は世界中共通になつて居りまして、或る調査によりますと、世界中先程申しました約150萬噸と言ふタンニン量の34パーセントがケブラチヨウタンニンとして使はれて居ると言ふのであります。又英國の或調査に依る

と世界中タンニンの輸出入取引高の65パーセントはケブラチヨウタンニンであると言ふ事を記載して居ります。米英に於ても我國に於ても輸入タンニンの第一位は之であります。ところで此ケブラチヨウタンニンは残念乍ら我が大東亞共榮圈にはないのであります。それがなければ同じやうな緯度の土地があるのだから植林をやれば良いぢやないか、と言ひますと、さうはいかないので作つても一人前になるのに4・50年乃至100年を基調とすると云ふ事になつて居りまして、南米に於きましては決して植林して居る譯ではないのであります。所謂千古不斧の森林地帯の雜木の間に亭々として聳えて居るケブラチヨウを見つけそれを伐つてパラナ河を経てラブラタ河を利用して河口ベノスアイレスへ送り出す譯であります。だからして初めにどうしても便利な奴から伐つて行きますから、兩岸に於ける産額と言ふものは少し下り坂を取つて居つたのであります。1937年には88,050噸の材と198,100噸のエキスとを輸出してゐます。さう言ふやうな木でありまして、此の忙しい時に4・5年乃至100年の間待つて居る譯で行かない。どうしても大東亞共榮圈内に於きましてはケブラチヨウタンニンの代用物を何とかしなければ不可ない。こゝに大きな問題が出て來るのであります。従つて此の東亞共榮圈内の南方に於けるタンニンと言ふものはケブラチヨウを除いて考へねばならぬ事になりす。ジャカルタでは既にワットル樹の栽培が盛んに起つて居るのであります。古く1915・6年頃濠洲から種子を持つて参りましてやりかけたのであります。が、世界産額の僅か2パーセントと言ふ程度までなつた位の事でありす。さうなりすと言ふと兎に角共榮圈内の皮革工業として先程申しましたやうに米英へ行つて居つた原皮を抑へてしまつて、益々畜産を奨励すると恐らく殖えるだらう。又宗教關係を以て牛や水牛を殺す事を喜ばない國々があり、特に印度の畜牛數1億2000萬頭、水牛3000萬頭と言はれ、正に世界第一位であるがそれを何とかして益々重要資源として大いに奨励しようと言ふことになつても、肝心のタンニンが不足すると一寸困る。尠くとも現在内地に於ける軍用皮革の製造に致しましても恐らく今まで輸入して居つたケブラチヨウタンニンの貯藏を節約してそれを重要軍用皮革だけに配給して使用して居るのでないかと思ひます。けれどもそれも長期續き得ない事なのですから、もうケブラチヨウでなくても良い、とれで行かうぢやないか、と言ふものが顔を出さなくてはならない譯になつて來るのであります。其對策として色々な問題が起るのでありまして、例へば國內タンニン資源の再檢討、合成タンニンの問題、礦物性鞣劑の再檢討等であります。之等には後で觸れるとして先づ植物性タンニンとして南方に最も豊富なタンニンは何かと言ふと皆さん御存知のやうにマングローブであります。マングローブもケブラチヨウも昔からの分類から言ふとカテコールタンニンと言ふ分類に屬するのですが、此タンニンを單獨で使用しますと色々な缺點があるので我國では從來重要なものに見てゐなかつたがアメリカ合衆國自體のタンニン消費量から申しますとケブラチヨウが第一、其の次が合衆國々產品であるチェストナットタンニン、其の次の第三位にマングローブタンニンを使用して店りどつさり輸入して居つたのであります。ケブラチヨウ等との混用であります。それでは吾々の研究に依り、ケブラチヨウでなくてもマングローブを中心として立派な革を生産出來ないだらうか、或はマングローブタンニンに何か加工して、さうしてケブラチヨウ

と同様の効果を現はすやうな缺點のないタンニンに移行する事が出来ないだらうか、と言ふ事が一番考へたい所で時局下重要な問題であります、それがなかなか問題が難しくある譯でございます。と言ふのは古來タンニンに関する研究はすい分澤山あるのですが多くはタンニンを分解しまして、かう言ふ化學構造式を持つ成分を單離したと言ふ様な研究が多いのでありまして、夫々のタンニンの特性を知る上に於ても、惹いてはフロイデンベルグやニールンシュタインの主張する様にタンニンとは一般にかかる化學構造を有するものであらうと言ふ様な基礎的な又生物化學的に重要であり且興味多い研究分野があるのでありますが、ただ之等の研究だけで直ちに皮はうまく鞣らないのであります。一方鞣皮剤としてのタンニンの研究も勿論専門家に依て夥多に有るのでありますが之は亦餘りに實際的に走り過ぎて、色々な鞣皮用タンニンを先づ研究室に於て評價し、批判すると云ふ根本的な事すら解決してゐない様で、例へば萬國公定定量法は生皮粉を拵えまして、其の皮の粉末をタンニンの中に放り込んで吸ふだけ吸はして、吸ふだけの量をタンニンと名づけ居る。そして吸はれなかつた部分で溶液に溶けて居るものを可溶性非タンニンとするのである。少くもタンニンの書物を御覧になつて成分の化學構造を云々せない場合大抵の材料に就て分析數字としてタンニン、可溶性非タンニン、不溶物、水分の％を記載してゐるのみであります。従つて今例としてケブラチヨウとマングローブをと採つて見ますと此表の様で

| | ケブラチヨ (心材) (Guebracho Colorado chaqueño) | マングローブ (樹皮) (Rhizophora mangle) |
|---------------|---|------------------------------------|
| タ　ン　ニ　ン | 28.2% | 25.0% |
| 可　溶　性　タ　ン　ニ　ン | 2.1% | 6.4% |
| 不　溶　物 | 57.8% | 52.7% |
| 水　分 | 11.9% | 15.9% |

タンニン％から見れば似たり寄つたりで、しかも各、に種類も多いのですから兩者の鞣皮用としての本然的の差異をかかゝる公定法では判定し難いのであります。それで實際家は兎に角大きな皮を鞣して見ねば判定出来ないと云つて居り、又當然實際試験をすべきであります但其前は是非でも工場で作らなければ不可ないと言ふのでなくして所謂分析して實驗室的に検討してそれでこれが此の目的の革用に良いとか悪いとか或は甲と乙とをかかゝる割合で混用するが良いとかと言ふ判定を行ひ得るのがサイエンスだらうと思ふのであります。其の意味に於てタンニンと言ふものの分析方法の提案が色々あつたとしても、そして萬國公定法やウィルソンの變法が廣く用ひられて居る限りまだ發達して居ないぢやないかと言ふ様な感じがするのであります。かかる問題が解決せらるる事はやがて新しく登場すべき、又は新しく利用範圍を擴げやうとするタンニン問題に重要な事と存じます。そしてそれは結局は最も古いタンニングするとは如何なる事かと言ふ問題からぶつつかつて行かなくてはならないと思ふのであります。例へて言へば北支中支には隨分落花生が出來、落花生油を搾つて居るが其の搾り粕に所謂澱皮も從來

入れて了つて居るのであるが此澱皮も豫め分離して抽出しますと尠くとも5・6パーセントのタンニン分を含んで居る。其のタンニン液に生皮を突つ込んで置くとちやんと革になる。又立派なケブラチヨウ抽出液を使つても革になる。さて之等を靴底革に利用しやうとすると片一方は出来るが片一方は出来ない、さう言ふ事はどう言ふ事に依るかと言ふと所謂一括してタンニン抽出液と言ふもののうちに色んな意味が生皮に對してあるのぢやないだらうかと考へるので、例へて申しますと生皮は放置して置けば腐つてしまふ、之をタンニン液に漬ければ生皮を腐らなくする効果のあるタンニンと、腐る腐らぬには關係がないが生皮へ兎に角吸着沈析する様なタンニンの部分と少くとも二つは天然タンニンの中にある様であります。但し御断はりして置きますが茲で言ふタンニンは狹義のタンニンでなくて實際工場で用ふるタンニン液を言つて居ります。今假りに公定分析法で得たタンニン%がTとしたら $T=a+b+c+\dots$ と言ふ式で表はし得る組成から出来て居つて、此のaとかbとかと言ふ項は夫々鞣皮能を、吸着能を、又は不可逆的填充能をと言つた工合に特異的作用を持つ成分の%で、其總和が皮粉吸着法に依るタンニン%と見得らるるのである。そして之等の項を定め得る方法が確立し得たとすれば同じくタンニン%3)と申しまして15+15のタンニンもあるし、又或るタンニンは5+25さう言ふ場合もあり得る譯であります。そこで若し吾々があらゆるタンニンに就て右の各項を定量して置く事を解決する事が出来るならば、不足資源たるケブラチヨウに相應しいものを他の數種タンニンの混用とか他のタンニンに變化又は加工する事に依つて理想的にケブラチヨウタンニンに代用せしめ得るものを作り得るのではないだらうか、かう言ふ様な事を想像出来ると思ふのであります。ケブラチヨウと同じカテコール系タンニンと言はれて居るがマングローブだけで底革を作りますと銀面がボキボキ折れるやうな革が出来るのであります。それでどうしてもマングローブ單獨では底革なめしには適しないと言はれて居りますが之も右の各項判定に成功すれば容易に變性して行けるのではないかと存じます。

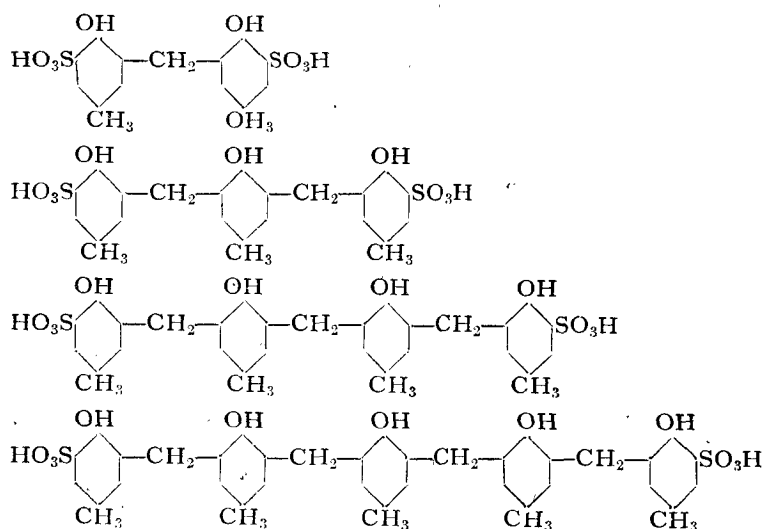
それで今私の研究室でもそれに似た様な事を試みて居るのでありますが、まだ着手したばかりですけれど、一つの行き方と致しまして絹糸又は繭からフィブロインを純粹に分離して之を最小限度の中性鹽液へばロダン石灰とか鹽化石灰の一定濃厚溶液に分散せしめて溶かすのであります。之は丁度一時流行した再生絹絲の要領であります。次で此膠質液を長時間透析しまして鹽類を除きますとそこにジェリーが残ります、此ジェリーに一定濃度のマングローブタンニン液を吸収せしむると自分の重量の23.55%のタンニンを吸収します、皮粉ですと9.6%吸収します、右のジェリーを低温乾燥して得らるる粉末は6.89%吸収します。斯うしてタンニンを吸収せしめたフィブロインを再び最初に行つた様に最小限度の一定濃度の中性鹽液で處理致しますと、純粹なフィブロインならば當然全部分散溶解するところですが、今度は溶ける部分と溶けない部分とが出て来るのでありまして、しかも溶けた部分に酒精を加へると沈澱して出来る部分と出て来ない部分とを生ずるのであります。話を簡単に申しますが兎に角斯う言ふ様な操作に依つて、タンニンを吸ひ得るだけ充分吸はして、しかも乾燥したものが色々別れて定量する事が出来る、此各區分が鞣皮上如何なる性能に關係して居るものであるかを究明せねばならぬ

が、尠くとも色々なタンニンの種類に依つて右の各區分の量的比率を異にして居る事を明らかにしたのであります、従つて鞣皮剤としての各タンニンの特性を説明する一つの鍵に用ひ得られるのでないかと更に細く追究して居ります、皮粉を用ひたものでは中性鹽溶液に分散さすと言ふ事が出来ませぬので、此のフィブロイン——中性鹽法の持つ意義も別に出て来るのでありまして、一方時節柄皮粉の不足を補ふ代用品としてセリシン定着物とか、絹糸粉とかを用ふる提案もあるやうですが之等の公定法に即したタンニン定量とは全然別の考から右の法を検討して居る次第であります。

もう一つ鞣剤の問題として今考へなければならぬのは、所謂野生のタンニンと栽培のタンニンの二つに就いてでありまして、京都大學の臺灣演習林に於てワットル——所謂アカシヤ種に屬するものの栽培を初めて居るのであります。此種の物は樹齡が4・5年もすれば役立ち得るので古くなれば却つて樹皮中のタンニン含量を減じます。先程申した様にジャカルタでも大體1941年には1萬ヘクタールの耕作面積があるのでありますが、主として薪炭目的としてやつて居るのでありまして其の品種がどの程度氣をつけて居るか疑問であります。私昭和15年南米を旅行しました時、見聞したのでありますが第一次歐洲戰爭の結果アフリカに在つたドイツ領が英國の委任統治領になりましたので其地に在つて志を得ないドイツ人がどんどん南米へ移住して來た譯です。そしてもともとドイツ人の多勢住んで居つたウルグワイ國やブラジルの南の方の州に住んだので、今でも其地方はブラジル語よりドイツ語の方が通するのでありますが、移住した時にアフリカにあつた所謂ワットルタンニンの得らるるアカシヤモリシマと言ふ品種がありますが、その種子を持つて南米へ参りましてウルグワイの北方、ブラジルの南の方の三つの州へ播いたものであります。それから25年経つて其の邊一帶タンニンの産地を成して彼等の祖國へ供給し出して居りました。それをブラジル拓殖會社で着眼して、同じブラジルでも更に北方の日本人の特に多いサンパウロ州へ移植しようと種子の無償配付等獎勵策を考へて居られた時でありまして、奥地視察旅行の序を以て到るところでやがて祖國日本への良き贈物となるであらうと力説して右の獎勵運動に参加したのでしたが、今日果してどうなつて居るか知り様もありませんが、いづれにしても栽培タンニンと言ふものも其の道其の道の人に依つて考へて行かねばならぬ重要な問題ではないかと思ふのであります。併し之と同時に戦時下緊急を要するタンニン問題から野生タンニンの探求や調査が必要になつて來るので内地の資源に就ても色々着手されて居る様であります。南方に於ては更に多數に有るだらうと存じます。それ等の資源的調査や利用方法の研究は急を要する事と存じます。私共の研究室でも携帶用のタンニン定量並に特性判定器と言つたものが作れないか考案中であります。最近ケブラチヨウと言ふのは語源的にも堅い木であり、そして南方にはアイアンウッド、鐵木と言はれる堅い木があると言ふので取り寄せましたが此木はニューギニアの西南に在るアルー諸島が大體本場であるやうですがそれを調べたら或はケブラチヨウと同じ様なタンニンを含んで居るのでないだらうか、と想像したのですが鐵木なるものの學名を探して見ましたら是はホピヤパビフロラと言つて全然所謂ケブラチヨウとは品種が違ふのでありまして、而もケブラチヨウは木の心材にタンニンを

常に多く持つて居りまして皮部の方には5・6%しかタンニンがないので問題にならないのでありますが、伐木上皮部の方に17若しくは22・3%のタンニンを持つて居るのであります。さう言ふ様なものを色々調べなくてはならぬのであります。それ以外にも満洲や北海道であるトマ松とかエゾ松とかカラ松とか言ふものがタンニン資源としてある譯であります。満鐵が枕木を作る時の木屑からタンニンを取る計畫を最近ではして居られるやうです。今満洲北支でもタンニンが缺乏して居りますので其の缺乏状態に對して先程申しました落花生の澱皮には多いのでありますからこれも利用するとか言ふ事を考へなければならぬと思ふのであります。

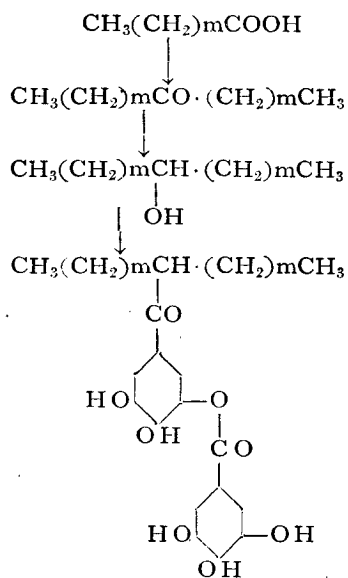
色々申し度い事も多いのですが走りまして、所謂合成タンニンの事に少し觸れて置きたいと思ひます。合成タンニンと言ふ言葉は悪い言葉で人造鞣劑と申した方がまだよいと思ひますが、御存知の様に合成タンニンと言ふものはスチアスニーが第一次歐洲大戰の際ドイツが封鎖されてタンニンに缺乏した時に發明したのが動機でありまして、噓か本眞か知りませぬが、ジュエであつた同氏をヒットラーが其功勞に依つて海外に追放しないで放つて置いたと言ふ事です。併し今はスウェーデンに居ります。之が動機となつて爾來現在まで合成タンニンの種々の特許や研究があるのであります。代表的な合成タンニンの構造式は大體此表の様なもので之等が更に縮合を反覆したものと考へて居ります。



是は1933年にパラクレゾールを原料に致しましてケブナーと言ふ人が100瓦のクレゾールに100瓦の硫酸、100瓦のフォルマリンと言ふ割合で作用しまして、これから第一、第二のものは結晶に取つてパラクレゾール、スルホン酸がメチレン基にて縮合して居る事を確實に證明したのであります。所が現在此のクレゾールの代りにナフタリンを考へたり、アントラセンを考へたり其他天然タンニンやリグニン系統のものを混合又は縮合させたり、色んなものを考へて居るのでありますが、殊に天然タンニンに混ぜて之で何とか天然タンニンの缺乏を補ふか又は天然タンニン鞣法の處要時間を短縮して製造を速くしやうと言ふ研究が非常にあるのであり

ますが、私共のかう言ふやうな方面の研究結果から申しますと、結論として兎に角分子内にサルホン酸基の存在して居る事が人造鞣剤として致命的な缺點を與へるのではないと思ふのであります。勿論水可溶性のものを得るためにサルフォネーションの操作を必要とするのでありますけれど此種の化合物はどうしても或程度皮の實質を溶解する事が大なのであります。随つて出來た革は所謂 エンプティーな填充性の無い空虚な革になるのであります。羊の皮とか手袋の皮とか或は野球の毬を包む革とか言ふもの、或は靴の甲革を作るには之で良いのでありますけれど、苟も馬具を造るとかベルトを造るとか靴の底革を造るとか強靱力を要求する所謂厚物革を造るのでは致命的な缺點を生じ不適當なのであります。而も經濟的にも高くつく理由が澤山あるのであります。即ち鞣液を連續使用する場合其殘液の水素イオン濃度が著く變化して相當量の廢液を棄てねばならない事になりますので鞣剤としてのロスが多くなり結局經濟的に高いものとなるのであります。さう言ふ様な缺點があるのであります。ステアスニーの當時は急場の間に合せて之で良いと言ふので使つたのであります。吾々が要求する厚物革用合成タンニンは少し面目を變へたものが検討されなければならないぢやないかと思つて居るのであります。

それと之に取て關聯したと言ふ譯でもありませぬが私の研究室でも色々の角度から人造鞣剤に就て考へて居りますのですが一言で申せば先程申しました様に分子内にサルホン酸基を有せないで水によく分散し、之に適當の可溶性非鞣皮能物質を含ましたもの、而も資源的に豊富なものと言ふ注文なのですがまだ成功したわけでありません。唯着手して居るものの一例を申しますと、



かう言ふ様な構造のものを作りつつあるのであります。是は詰り南方に椰子油が澤山ある、椰子油のラウリン酸は航空機の潤滑油の重要原料にもなり其他の應用もあるのでありましてそれ以下の低級脂肪酸と言ふものは一寸餘つて來る恰好になるのであります。大ざつばな數字ですが南方で椰子油は70萬噸位出來て、其内20萬噸位は土人共が食つて50萬噸位浮いて來る、其大部分は從來は米國へ輸出して居つたわけに我國の石鹼用としては精、4・5萬噸も輸入すれば良かつたのです。随つて東亞資源の活用上からも之の新しい工業的用途が考究されねばならないのであります。茲で此低級脂肪酸を原料として容易にジアルキルケトンとなし次で之を還元して第二級アルコールとなす、次で之れとオキシ芳香族酸又は重合オキシ芳香族酸とのエステルを作ります。此

エステルはよく水に分散してゼラチンを沈澱せしめ、相當厚い生皮に緩浸なる浸透を示し、從

來の合成タンニンと異つた趣のある鞣皮能を示す事を知りました。此物の工業的製法、可溶性非タンニン分の添加、並に實際の鞣製試験等研究中であります。一方かかる低級脂肪酸のカーボニル誘導體は色々生皮に興味ある作用を示しますがアルデヒド類に就ては後に申しますが前述ケトーンの種類は鞣皮能は微弱ですが大體皮製品に良く吸着する性質があるのでございます。さう言ふ様な事をやつて居るのでありますが、まあもつと率直に想像を逞しくするならば南方に多いマングローブ10噸あれば10噸全部を直接に皮に使はなくても良いぢやないか、8噸使ひ2噸は分解して了つて其成分を人造鞣劑の原料に用ひて之も南方に豊富である椰子油脂脂肪酸と結合せしめて之をば8噸のマングローブに返さう、そうすれば元の10噸以上となるぢやないか。かうしたものを使ふ事に依つて良い革が出来れば資源的には一寸も差支がないだらうと言ふ様な考へ方を進めて居るのであります。

亞硫酸パルプの廢液のリグニンサルフォン酸の問題が此の頃合成タンニンに關聯して問題になつて居りますけれども、之もやはりサルフォン酸基を持つて居る事はやはり補助劑と見て立派なもの、それ自身單獨に使用は難しいのではないかと思ふのであります。

其の次に礦物性鞣劑の問題に行きます。是はもう餘り言ふ必要も無いと思ふのですが、吾々お互の靴の甲革はクローム鞣しですがクローム鑛の產出が豊富であれば良い、世界で今第一位の埋藏量1千萬噸と言ふクローム鑛山がバルソソ島西海岸サンバレス洲に發見されて居り1936年には1萬噸、37年7萬噸、39年12萬5千噸と產出漸く緒に就て参り、合衆國へ持つて歸つて居つたところを吾等の手に確保したのでからクローム鞣しに對しては將來は大いに樂觀して良いのであります。併しそれは將來の皮革工業であつて、現在としては持つて來られるクロームは色々軍用合金に必要であらうし又大量の運輸も困難と存じます。だから若し出来るならばクローム鞣しに對して昔から鐵鞣しと言ふ研究があるのですが、鐵を使ふ鞣しの研究が矢張必要でないかと思ふのであります。又一面愈、植物タンニンの運輸等が差支へて來るならば北海道産のクロームを用ひて軍用厚物革の製造研究が重要となつて來るであらうと存じます。それ以外に南方資源ばかりでない同じ東亞共榮圈の滿洲とか支那—北支あたりの由來タンニン劑を持つて來る譯に行かなかつた地方ですからさう言ふ所の古來の鞣しも一應検討せねばならぬ重要な問題であらうと存じます。支那古來の鞣しは北支に天然硫酸曹達が出て居りましてそれを以て鞣す芒硝鞣、或は蒙古人が羊の乳を以て鞣す乳汁鞣、羊一匹鞣するのに羊一匹の腦髓で以て鞣ると言ふ腦漿鞣も昔から蒙古人がちやんとやつて居るのであります。而も腦髓の腦質物主成分の化學構造がはつきりすればする程其所に經驗と言ひ乍ら立派なセオリーが立ち得るので其等の理論的研究も是非やつて見たいと思つて居るのでありますが、其他にも支那には昔から燻煙鞣と稱して高粱殻や木片を燻して其煙で鞣すと言ふ方法が有るのであります。此方法に就ては外國人の分析的な研究報告があつたと記憶します。其他油鞣し法が有りますが之は敢て支那や東洋のみで無く世界中にある古い方法で、私共の研究室でも先程申しました様に椰子油の利用として其脂肪酸から脂肪族アルデヒドを作りやつて見ると立派に鞣る。毛皮をやつて見る、毛皮も立派に鞣る。殊に軍用毛皮はクローム鞣して作つて居るのですが、それもクロームがあ

れば結構だがなければグローム鞣しとは毛に對する作用が異なる故寧ろ保溫性の強い縮絨性の強い此カプリル、カプリン、ラウリン、アルデヒド等を用ふる方法を推奨出来ると思ひまして今續行して居ります。

従來の油鞣しは肝油や魚油を使ひ即ち非常な不飽和油を用ひ而かも著しい過剰の量を使つて作るもので、相當熟練を必要とするので結局一子相傳の様な方法なのでありますが、其理論に就ても昔から種々説はありましたが私の研究室で研究しました結果、油が空氣酸化を受けてグリセライド・アルデハイドを生成し之で重要な鞣皮能因子である事を明かに致しました。随つて従來の様に大過剰の油を用ひ相當な日子を費す事なく、豫め油を加工して置けば簡単に目的を達し得ますし、進んで不飽和油でなくとも飽和油をも充分利用し得るのであります。茲に油脂の鞣劑化と言ふ古くして新しい問題を提出し得ると存じます。尙シンプルアルデハイドの混合物のみに依るのと所謂油鞣しの因子とは少し異なる點のある事を附言して置きます。

かく數へあげて來ますと皮の問題は色々澤山あるのですが、最後に特殊用途の皮革と言ふものがまだあるのであります。特殊用途即ち耐熱、耐油、耐寒とか色々あるのであります。耐寒性が無いが爲に馬車とか砲車が寒いシベリヤの北で別に索引して居ない何でも無い時にぶつたり切れて大砲が動かない事になる。航空機が着陸する時に地面に車輪を下す瞬間 ショックが機體及び搭乗者に來ない様にオイルを用ひる衝動減殺裝置に於て其オイルが漏れない様に耐油製のパッキングを入れて置かなければならぬ。其他色々な兵器の色々な場所に、色々な性質を具備して居らねばならないパッキングを必要とするのであります。細かい事は軍事上差支が生ずるかも知れぬが兎に角耐油性、耐熱性と言ふものが少くとも攝氏120度、150度に耐える革を要求するのであります。而も其れには合成樹脂を以て作れば良いぢやないかと言ふのに今のところ硬度の工合が不可なり。此革パッキングは非常に硬いのですが壓すとまがる、硬い其所に弾性がなくてはならぬのです。是はプレスして型に入れて抜く譯で隨分大きな皮の真ん中を突きぬいて作るのです丈夫な皮を使はざるを得ないと言ふ現状であります。其れ以外に是は織物の機械、ビッカーです。鋼鉄の梭がボンと當るのを受けるのです。鐵の方が減る位の丈夫なものを作らなければならぬ。かう言ふ様な特殊目的には特殊のタンニンとか色々方法が必要なのですが、色々な理由がありましてまだ理想的なパッキングが出来得ない。航空機だけでも幾つか、200近いパッキングが要ると言ふ、其のパッキングが遺憾無きや、どうかと言ふ事は知りませぬが研究すべき餘地が有る様であります。

もう一つは先程申しました様なセーム革、航空機のガソリンを流すのに用ひて居るのですが現在では残念乍ら山羊の皮を使つて而も山羊の皮を フォルマリン若しくは色んな方法で下鞣して置きまして、それから油鞣しと言ふ事をやつて居るのであります。之は純然たる油鞣しが其調節困難なのに依るのでせうが、之では此目的に適當な性質を附與する事が出来ないのであります。何でも良い様でありますけども1分間幾らガソリンが通過すると言ふ規格があり且つガソリン中の水分除去を完全に遂行し得るものでなければなりません。

以上急ぎましたが大體氣が付いた皮革工業上の諸問題を羅列したに過ぎないのでありますけ

ども結局我國の皮革工様と言ふものは、詰り古く佛教思想の影響が何か知らぬが、特に學問的研究者が少いのであります。私自身もこれから驥尾に附して研究さして戴かうと思ふのでありますが、かう言ふ方面の研究が國家の爲に一般に考へて居るよりももつと重要性があるのぢやないだらうか。又毎日の生活の上にも吾々の帶革も吾等の財布も革である、帽子の裏にも革が張つてある。革に卷かれ乍ら革は穢いものと思つて皮に對する研究者が少いと言ふ事は洵に残念な事であると思ひます。吾々も及ばず乍ら化學研究所の一つの仕事にしたいと言ふ意味で努力しかけた所であります。御靜聽を謝します。